

# Allgemeine und Anorganische Chemie

**Rudi van Eldik**, Institut für Anorganische Chemie, Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen  
Vorlesung in der Henkestraße 42, großer Hörsaal

Vorlesung mit Experimenten für:  
Chemiker, Molekularwiss., Geologen, Mineralogen, etc., Biologen, Lehramt.

**www.chemie.uni-erlangen.de**

## Grobgliederung der Vorlesung:

1. Allgemeine und physikalische Grundlagen: (ersten 7 Wochen)  
Atomstruktur, elektronischer Aufbau, Periodensystem, Eigenschaften der Atome, chemische Bindungen, Chemische Formeln und Gleichungen, Gase, Flüssigkeiten, Feststoffe, Lösungen, Thermodynamische Grundlagen, Kinetische Grundlagen, Chemisches Gleichgewicht, Säuren und Basen, Löslichkeit, Redox- und Elektrochemie.
2. Chemische Eigenschaften der Elemente: (zweiten sieben Wochen)  
Sauerstoff, Wasserstoff, Edelgase, 7.Hauptgruppe (Halogene), 6.Hauptgruppe (Chalkogene), 5., 4., 3., 2.Hauptgruppe (Erdalkalimetalle), 1.Hauptgruppe (Alkalimetalle), Übergangsmetalle.

---

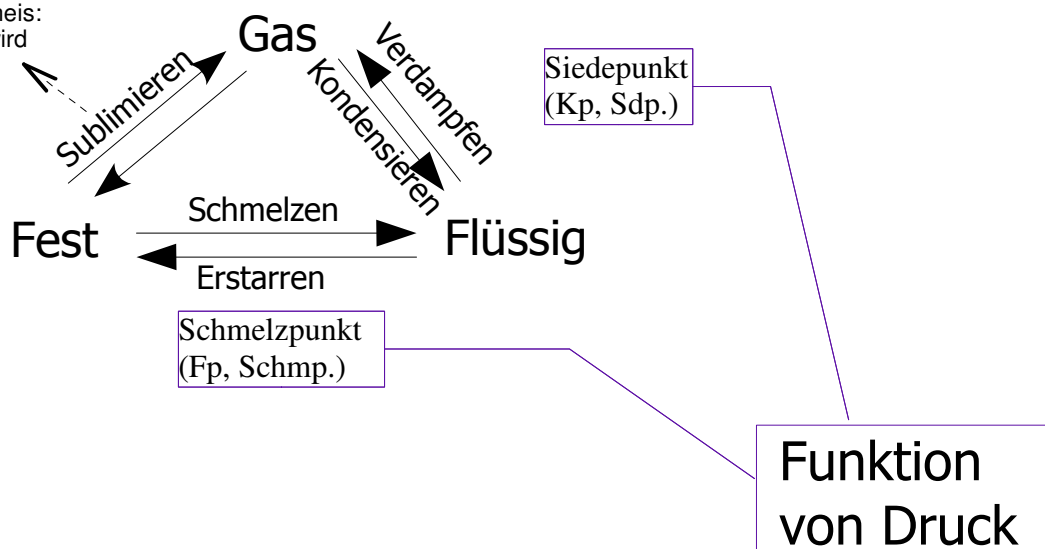
Alle Stoffe haben **physikalische** (*keine Stoffumwandlung; Farbe, Dichte, Härte, el. Leitfähigkeit, magnetische Eigenschaften, Löslichkeit,  $F_p$  (Schmelzpunkt),  $K_p$  (Siedepunkt)*), als auch **chemische** (*Stoffumwandlung!; Brennbarkeit, Verhalten gegen andere Stoffe, thermische Beständigkeit, chem. Reaktionen*) Eigenschaften!

Betrachtet man die **Physikalischen Eigenschaften**, so gibt es diesbezüglich zwei änderbare Parameter: Druck und Temperatur.

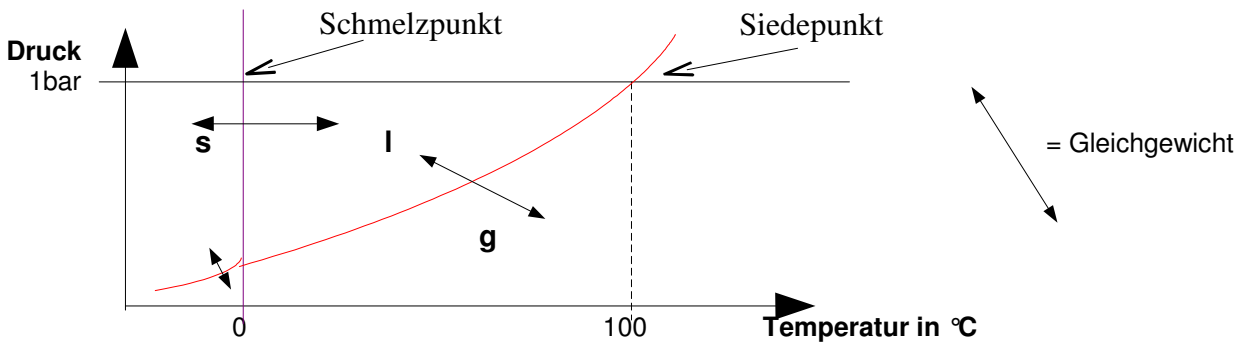
Es gibt verschiedene **Aggregatzustände**: s, l, g

Der Wechsel zwischen verschiedenen Aggregatzuständen, ist eine physikalische Eigenschaft, man bezeichnet sie auch als Phasenumwandlung.

z.B.: Trockeneis:  
festes  $\text{CO}_2$  wird  
zu  $\text{CO}_2(\text{g})$



Dies alles ist auch in einem **Phasendiagramm** darstellbar: s. Mortimer, S. 178f



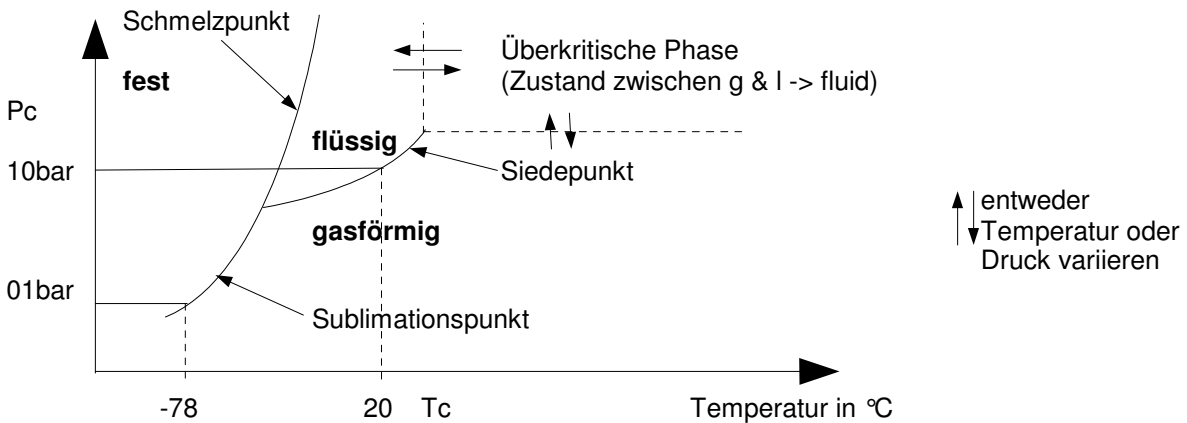
Die beiden Eigenschaften sind beeinflussbar!

Bei einer Phasenumwandlung ändert sich z.B. das Volumen (kristalliner Stoff); bei amorphem Stoff dagegen fließender Übergang. s. Mortimer!

**Farbe:**

- zermörserte (feinere) Salze haben oft eine wesentlich hellere Farbe, als in größerem Zustand:  $\text{CuSO}_4$   
grob: dunkelblau, fein: hellblau
- temperaturabhängige Farbe:
  - a) Schwefel ist normal gelb, nach starkem Abkühlen jedoch weiß
  - b)  $\text{HgS}$  (rot) -> in  $\text{N}_2(\text{l})$  [Siedepunkt:  $-196^\circ\text{C}$ ] -> hellorange

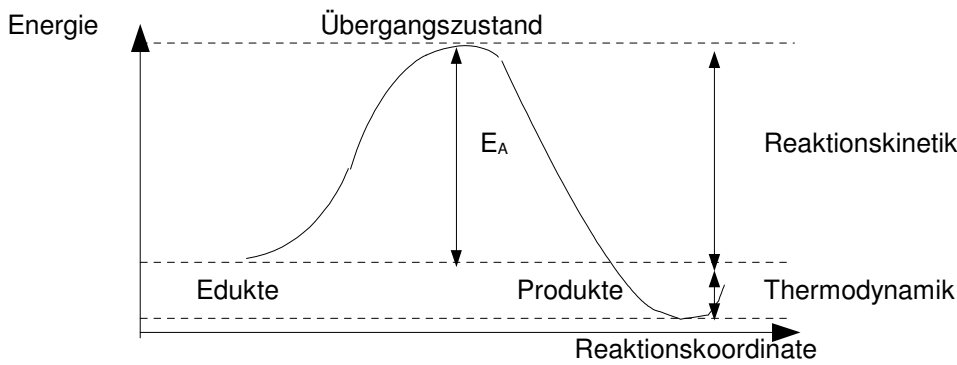
Phasendiagramm für  $\text{CO}_2$ :



Normalerweise ( $T < T_c$ ) bildet die Gasphase gegen die Flüssigphase eine klare Grenze; in der Überkritischen Phase ( $T > T_c$ ) dagegen gibt es einen Phasenübergang! Dies wird zum Beispiel zum entkoffeinieren von ganzen Kaffeebohnen verwendet.

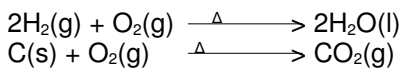
**Chemische Eigenschaften:**

<b>Struktur</b>	<b>vs</b>	<b>Reaktivität</b>
Atome		Energetik
Moleküle		Kinetik
Verbindungen		



Die Aktivierungsenergie bestimmt die Kinetik, die Struktur bestimmt die Thermodynamik.

Elemente  $\xrightarrow{\text{Reaktion}}$  Verbindungen  
 Atome, Moleküle Moleküle, Ionen



$\Delta$  heißt, dass Aktivierungsenergie nötig ist!

Elektrolyse: (an der Anode:  $\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ )  
 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

**Phasenverhalten:**

Einstoffsystem:  
 flüssige + feste Phase  
 $\text{H}_2\text{O}$  mit Eis

Zweistoffsystem:  
 nicht mischbar  
 Wasser mit Öl

Zweistoffsystem:  
 mischbar; Gefrierpunktniedrigung  
 Wasser mit Glykol

Gemenge: physikalisch trennbar  
 Verbindungen: chemisch zerlegbar  
 Element: nicht zerlegbar

heterogen (mehrere Phasen System):

s+s (Gemenge), s+l (Suspension; Malerfarbe), l+l (Emulsion; Milch), s+g (Aerosol; Rauch), l+g (Aerosol; Nebel, Schaum)

sie sind mit physikalischen Methoden trennbar...

... in:

homogen (1-Phase-System)

sie sind auch mit physikalischen Methoden trennbar, irgendwann erhält man...

Reine Stoffe, Verbindungen.

die dann nur mit chemischen Methoden weiter zerlegt werden können, in...

Elemente.

**Stofftrennung** S.10f

Trennung von homogenen Gemischen mit Hilfe von **Chromatographie** (Trennung):

Mobile Phase (Gas, Lösungsmittel, Laufmittel)

----->----->----->----->

..... (Detector)

////////////////////

Stationäre Phase (Kieselgel, Cellulose, Aktivkohle, Ionenaustauscher; - viele aktive Stellen!)

Methoden: Säulen-, Dünnschicht-, Papier-, Flüssig- und Gaschromatographie.

Wechselwirkungen: unterschiedliche Moleküle  
 bewegen sich unterschiedlich schnell  
 (*Adsorption, Desorption*)

Trennung von heterogenen Gemischen: (**Mortimer S.9f**)

Sortieren, Sedimentieren, Dekantieren, Scheidetrichter, Zentrifugieren, Filtrieren, Extraktion, Abdampfen, trocknen

Trennung von homogenen Gemischen: (auch S.10)

Extraktion, Kristallisation, Destillation, Chromatographie

### **Einheiten, etc.**

In den Tabellen in der Klappeninnenseite von **Mortimer** sind die wichtigsten zu finden...

Basiseinheiten: **Mortimer, s.11, 1.3**

Präfixe zur Bezeichnung von Vielfachen der Maßeinheiten: **Mort. S.11, 1.4**

1 Mol ist die Anzahl der Teilchen, die in 12g  $^{12}_6\text{C}$  enthalten sind.

Avogadro Zahl:  $N_A 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

### **Atomtheorie**

Dalton: (die Hauptpostulate von seiner Atomtheorie sind:)**S.16**

1. Elemente bestehen aus Atomen
2. Bei chemischen Reaktionen werden Atome miteinander verbunden oder voneinander getrennt
3. Eine chemische Verbindung resultiert aus der Verknüpfung der Atome von zwei oder mehr Elementen.

Ablenkung eines Kathodenstrahls **S.18 Abb. 2.1 +Text...**

Je höher die Ladung  $q$  der Teilchen, desto größer ist die Ablenkung. Je größer die Masse  $m$  der Teilchen, desto geringer ist die Ablenkung; die Ablenkung ist  $\sim 1/m$ . Das Verhältnis  $q/m$  ist demnach maßgeblich für die Größe der Ablenkung.

-> Elektron:  $q/m = -1,7588 \cdot 10^8 \text{ C/g}$

Bestimmung der Ladung des Elektrons: **Abb. 2.2**

Öltröpfchenversuch führte zu dem Ergebnis:

$q = -1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Es ließ sich dann errechnen:  $m = 9,1094 \cdot 10^{-28} \text{ g}$

Das Proton: **Abb. 2.3**

$q = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ,  $m = 1,6726 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

### **Kernstruktur:**

Rutherford und Chadwick haben Goldfolie, etc. mit  $\alpha$ -Strahlen beschossen. Durch verschiedene Ablenkungen schlossen sie darauf, dass im Kern Protonen und Neutronen sind; außen herum eine Elektronenwolke **S.20**.

### **Mortimer Subatomare Teilchen, Abb. 2.1, S. 19**

Atommasse = Summe der Masse von Protonen, Neutronen und Elektronen  
– Bindungsenergie (Massendefekt aus  $E=mc^2$ )



A: Massenzahl ( $p+n$ )

Z: Ordnungszahl =  $p$  = Zahl der Elektronen

A-Z: Zahl der Neutronen

Massenspektrum -> verschiedene Isotope mit verschiedenen Massenzahlen, da unterschiedliche Zahl an Neutronen

Bei höheren Ordnungszahl nimmt der Neutronenanteil zu **s.S.608, Abb. 31.1**.

Bsp.:  ${}^6_3\text{Li}$  (7,5%) +  ${}^7_3\text{Li}$  (92,5%) = 6,92 u (im Experiment: 6,94u)

Isotope des Wasserstoff:

gewöhnlicher Wasserstoff:	${}^1_1\text{H} = \text{H}$	1p, 1e <sup>-</sup>
Deuterium:	${}^2_1\text{H} = \text{D}$	1p, 1e <sup>-</sup> , 1n
Tritium: (radioaktiv)	${}^3_1\text{H} = \text{T}$	1p, 1e <sup>-</sup> , 2n

Zerfall des Tritium:  ${}^3_1\text{H} \rightarrow \text{e}^-$  - Emission (n $\rightarrow$ p+e<sup>-</sup>)  $\rightarrow$   ${}^3_2\text{He}$

Atom: 200-500 pm, Kern 0,01pm

radioaktive Strahlung:

- $\alpha, \beta$  tragen Ladung
- $\gamma$  zersetzt und zerstört

Radioaktive Substanzen finden verschiedene Verwendung, u.a. in der Medizin. Radioaktive Substanzen haben eine spezifische Halbwertszeit, das ist die Zeit, nach der sie nurmehr die Hälfte der Aktivität zeigen.

**S.617, Abb. 31.5** Betrachtet man die Tabelle **31.2, S. 623**, so wird das Problem der Atommüllentsorgung klar...  $\rightarrow$  Kernreaktionen auch sehr wichtig...

### elektronische Struktur

Kenntnisse aus Spektroskopie! Energie ist gequantelt  $\rightarrow$  „Welle“

**S.63!**

Wellenlänge:  $\lambda$  (cm)

Amplitude

Wellenzahl:  $1/\lambda$  (1/cm)

Frequenz:  $\nu = c/\lambda = \text{s}^{-1}$  ;

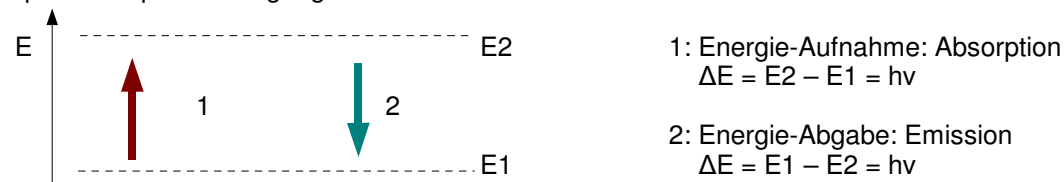
$c = 3 \cdot 10^{10} \text{cm/s}$

Energie:  $h\nu = h \cdot c/\lambda = [\text{J}]$

$h = \text{Planck Konstante} = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ s}$

**Abb. 6.1 Abb. 6.2**

Spektroskopische Vorgänge:



gewisse Energiemengen  $\rightarrow$  gequantelt!! (Portionen, nicht stufenlos)

Das Spektrum einer Glühbirne ist kontinuierlich.

Das Spektrum von Atomen, etc. (**s.S.64**) dagegen besteht aus einer begrenzten Anzahl von scharf begrenzten, farbigen Linien. Man spricht von einem Emissionslinienspektrum. **S.65 Abb. 6.3**

Diese Linien wurden genau analysiert, sie helfen bei der Bestimmung der elektrischen Struktur; jede Linie repräsentiert gewisse Energieänderungen ...

Das Bohr-Atommodell, das nicht richtig ist: **S.65 unten und S.66**

### **Abb. 6.4 S.67**

Sichtbar sind nur die Elektronenübergänge der Balmer Serie

Die Heißenberg – Unschärferelation: **S.73**

Es ist grundsätzlich unmöglich, von einem Körper/Objekt den genauen Ort(x) und den Impuls (mv) zu bestimmen.

Dualistische Natur des Elektrons als Teilchen/Welle

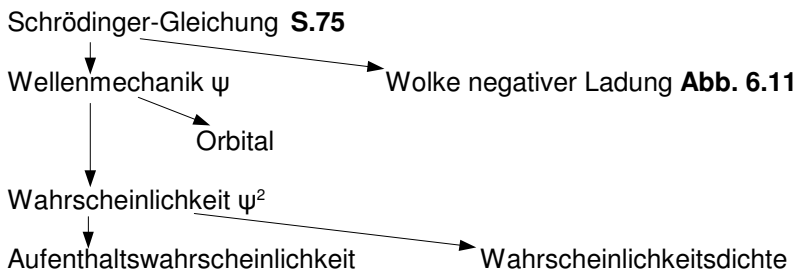
Teilchen: Einstein  $E = mc^2 = [\text{J}]$   
(für Photonen)

Welle: De Broglie  $E = h\nu = hc/\lambda$

$$mc^2 = hc/\lambda$$

$$\lambda = h/mc$$

$$\lambda = h/mv \quad (v = \text{Geschwindigkeit})$$



**S.74 Text und Abb. 6.9**

$\psi_n = \sin(\pi \cdot n \cdot x / d); \quad n=1,2,3,\dots$   
 $n \cdot \lambda / 2 = d \quad \text{bei } n=2 \text{ ist } d=2$

**R. 46 Abb. 1.29, R. 45f**

$\psi$  = Amplitude

$\psi^2$  = Intensität, Ladungsdichte (das ist das interessante, da es dreidimensional mit Polarkoordinaten  $r, \varphi, \alpha$  eines Punktes P.)

**Quantenzahlen, S.76f**

**R. um Seite 38 rum!**

Hauptquantenzahl:  $n = 1, 2, 3, \dots$

$R(r)$  mögliche Energieniveaus

Nebenquantenzahl:  $l = 0, 1, 2, \dots(n-1)$

s, p, d, f Zustände **R.40**

Magnetquantenzahl:  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$

$Y(\theta, \varphi)$  wie viele s, p, d, f, Zustände existieren ...

Spinquantenzahl:  $s = \pm 1/2$

**R. 44!!**

(das Elektron spint!)

Jedes Elektron hat seine eigenen 4 Quantenzahlen, in einem Orbital maximal 2 Elektronen!

Irgendeine Tabelle...?

Die Orbitale der ersten vier Schalen **S.77, Tab. 6.2**

**Abb. 6.12 + 6.13 + Text**

**6.13**

**6.14**

**6.15**  $n=2, l=1, m=0, +1, -1$

**6.17**  $n=3, l=2, m= 0, +1, -1, +2, -2$

**6.16**

-> Wolken, keine e-Bahnen!

**Pauli-Prinzip S.80 + Tab. 6.3**

Pauli-Verbot: 2e<sup>-</sup> müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden.

**Hundsche Regel S.81 ff + Tab. 6.4**

Maximale Anzahl ungepaarter Elektronen.

Zur Erforschung der Gesetzmäßigkeiten der Orbitalbesetzung:

Diamagnetisch – Paramagnetisch (experimentell ermitteltes magnet. Moment:  $= \sqrt{n(n+2)}$  )

**6.21**

**6.20** Auffüllen der Orbitale... Überlappung

Dieses Auffüllen, so dass es energetisch am günstigsten ist, kann man auch ersehen, wenn man Elektronenkonfigurationen (**6.6, S.86f**) vergleicht.

**Angeregte Molekülzustände**

Singulett-Zustände (gepaarter Elektronenspin), kurzlebig im angeregten Zustand

Triplet-Zustände (ungepaarte Elektronenspin), längere Lebensdauer

Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Chemolumineszenz (z.B. Oxalylchlorid)

Atomradien, Kovalenzradien

(Trend bei beiden gleich!)

Bem.: „A“/100 = pm

**Abb. 7.2** Gruppe -> Radius nimmt zu, Periode -> Abnahme

**Ionenradien Abb. 7.11 S.107** aus Kristallstruktur.

Kationen < Anionen

Radius-Abnahme mit erhöhter pos. Ladung (logischerweise bei Kationen)

Zum Vergleich „normaler“ Atomradien mit ionisierten: **S.108, Abb. 7.12**

Die **Ionisierungsenergie** steigt in der Periode an. **S.98,Abb. 7.4 und Riedl S.63**

Einheit der Energie ab und zu angegeben in [eV], dazu Umrechnung: 1 eV = 96,5 kJ/mol

**Elektronenaffinität S.99ff, R.65ff**

$A(g) + e^- \rightarrow A^-(g)$

$\Delta H = H(\text{Produkte}) - H(\text{Edukte})$

$\Delta H < 0$  exotherm (!!!)

$\Delta H > 0$  endotherm

Die sechste und siebte Hauptgruppe haben sehr negative Werte!

**S.100, Abb. 7.3** auch im Riedel, S. 65 (nur andere Einheiten)

**Elektronegativität S. 116ff, R.125ff**

Elektronenanziehung, wichtig bei Bindungen!

Sie ist im Periodensystem angegeben, ist bei F, Cl, Br, I recht hoch.

Die Elektronegativität nimmt in der Periode von links nach rechts zu und in der Gruppe von oben nach unten ab! So kann man sich schon denken, dass rechts oben das reaktivste Nichtmetall und links unten das reaktivste Metall zu finden ist (im Periodensystem).

**s.S. 117,Abb. 8.4; R.129, Abb.2.51**

**Wertigkeit, Oxidationszustand** s. Periodensystem

**s. S. 223f und Tabelle S.224...**

### Chemische Bindungen

metallische Bindung

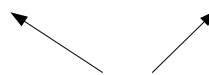
Kerne + „Elektronengas“

kovalente Bindung

Bindungspartner teilen sich ein Elektronenpaar

ionische Bindung

Elektronenabgabe an den elektronegativeren Bindungspartner => Ionen entstehen, die sich anziehen



hängt von der Elektronegativitätsdifferenz ab!

### **Kovalente Bindung:**

Elemente versuchen stets, Edelgaskonfiguration zu erreichen! H schließt sich zu H<sub>2</sub> zusammen, da dann insgesamt 2 Valenzelektronen zur Verfügung stehen => „Wasserstoff fühlt sich wie Helium“(Rudi v. Eldik)

Dieses Wasserstoff Molekül, das sich wie Helium fühlt sieht man in **Abb.8.1, S.112**

Moleküle werden oft in der Lewis-Formel (Valenz-Strich-Formel) dargestellt. **s. 112: F<sub>2</sub>, S. 113 rechte Spalte!**

Betrachtet man die Dissoziationsenergie in kJ/mol ...

Cl <sub>2</sub>	Einfachbindung	224
O <sub>2</sub>	Doppelbindung	499
N <sub>2</sub>	Dreifachbindung	946

Oktettregel ...; Bindungszahl = 8 - N (N= Anzahl der Valenzelektronenzahl)

**Formalladung s.S. 118, v.a. Beispiele, auch in der linken Spalte!! R.98ff**

auch Übungen!!

Man kommt wie folgt auf die Bindungszahl:

$(8 \cdot [\text{Anzahl der Atome im Molekül}] - [\text{Anzahl aller vorhandener Valenzelektronen}]) : 2 = \text{Gesamtanzahl aller Bindungen im Molekül!}$

**Mesomerie (Resonanz)** (wenn es verschiedene stabile Möglichkeiten gibt, die Bindungen zu verteilen)  
**R.121ff, S.120f**

Bei mesomeren Formeln muss die räumliche Anordnung immer gleich sein!  
 Grenzformeln für Ozon, Salpetersäure, Carbonat-Ion **s.S.120 links**

**polarisierte Kovalente Bindung**  
**8.2,S.117**

Von der kovalenten Bindung über die polarisierte kovalente Bindung über die ionisierte Bindung (verzernte Ionen) bis hin zur Ionenbindung nimmt  $\Delta(\text{EN})$  (EN=Elektronegativität) zu.

Ist  $\Delta(\text{EN}) \geq 1,7$  spricht man schon von einer ionischen Bindung! -> s. Tabelle auf der Rückseite des Periodensystems oben!

**Tab 8.5, S. 117**

	Cl-Cl	H <sup>δ+</sup> -Cl <sup>δ-</sup>	Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>
$\Delta(\text{EN})$	0	0,96	2,23
% ion. Charakter	0	20	70
	kovalente	polarisierte Bindung	Ionenbindung

**Elektrische Leitfähigkeit**

K = spezifische Leitfähigkeit in  $1/(\Omega \cdot \text{cm}) = \text{S/cm}$

-> Widerstandsmessungen

Versuch:

- Nichtelektrolyt

Wasser	1 $\mu\text{S}$
Ethanol	0 $\mu\text{S}$
Glycerin	1 $\mu\text{S}$

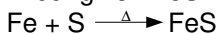
- potentielle Elektrolyte

Salzsäure	740 $\mu\text{S}$
Essigsäure	75 $\mu\text{S}$
NaOH	350 $\mu\text{S}$
NH <sub>3</sub>	68 $\mu\text{S}$

- echte Elektrolyte

Salz (Essigsäure + NH <sub>3</sub> )	261 $\mu\text{S}$
--------------------------------------	-------------------

Bildung von FeS:



Zersetzung von Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):



Das sehr reaktive, da fein verteilte Eisen entzündet sich am Luftsauerstoff von selbst!!

Synthese von NaCl:

**Born-Haber-Zyklus für NaCl**

**Abb. 7.9 S.103 + Rechnungen und Text ab S.102**

bis zum 3.Schritt: Aktivierungsbarriere!

Oder ein weiteres Beispiel auf S.104!

Zum Vergleich kann man in Tabelle **7.4, S.104** einige Gitterenergien vergleichen.



## Kristallstrukturbestimmung

Reflexion von Röntgenstrahlen ..., wenn  $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\vartheta)$

Da die Wellenlänge und der Winkel bestimmt werden, ergibt sich der Abstand der Netzebene.

**R.220ff !!! Abb. 2.127 + 2.128 + 2.129!!**

mit polychromatischer Strahlung gibt es was anderes ...

**S.184ff!! dann in Gleichung nur andere Variablen!**

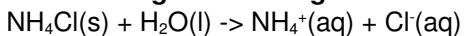
## Elementarzelle als kleinste Einheit des Kristalls

**S.181-184 Text und Bild**

**R.216-219 Text und Bild**

gebräuchliche Namen für einige Anionen, die man kennen sollte!! **S.109 oben**

## Bestimmung von Lösungswärme:



$$\Delta H_L = 14,7 \text{ kJ/mol (idealer Wert)}$$

20g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 100ml  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$\text{Wärme: } Q = \Delta T \cdot 100 \cdot 4,18 \text{ J}$$

$$\text{Wärmekapazität: } C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \text{ J/K} \cdot \text{g}$$

Messung ergibt:  $\Delta T = 13\text{K} \Rightarrow$

$$Q = 5,43 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_L = Q/\text{Anzahl Mol} = Q/n$$

$$n = \text{Masse/Molmasse} = 20/53,5 = 0,37 \text{ mol}$$

Einsetzen der Daten:

$$\Delta H_L = 5,43/0,37 \text{ kJ/mol} = 14,68 \text{ kJ/mol}$$

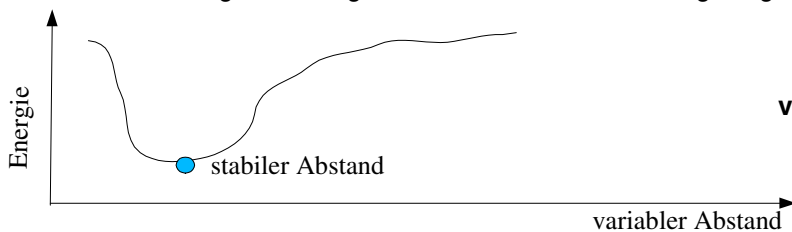
Es fällt auf, dass die Gitterenergie wesentlich höher ist als die Lösungsenergie, da die Ionen hier lediglich in wässriger Phase, nicht in der Gasphase vorliegen.

## Mehratomige Moleküle – Geometrische Anordnung

Methoden der Erforschung selbiger:

- VSEPR: Valence shell electron-pair repulsion (Abstoßung) theory
- LCAO: Linear combination of atomic orbitals
- Hybrid-Atomorbitale (kommt bei LCAO raus; verschmierte Atomorbitale), sie erzählen was über:
  - \* räumliche Anordnung
  - \* energetisch günstiger
  - \* führt zu lokalisierten Molekülorbitalen

$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ ; variiert man den Abstand zw. den einzelnen Atomrümpfen, haben sie unterschiedliche Energie. Die Position mit der wenigsten Energie ist die tatsächliche Bindungslänge:



**Mortimer: Molekülgeometrie: S.126-130ff**

**Riedel: S.99-ca.S.124**

- Zwei Elektronenpaare:  
lineare Anordnung, z.B.  $\text{Cl} - \text{Hg} - \text{Cl}$  Biwi:  $180^\circ$
- Drei Elektronenpaare:  
Dreieck z.B.  $\text{BF}_3$  planar **Abb.9.1, S.127** Biwi:  $120^\circ$
- Vier Elektronenpaare:  
Tetraedische Anordnung dreidimensional Biwi:  $109^\circ 28'$

Beispiele von Molekülen mit tetraedischer Anordnung: **S. 128 Abb. 9.3** man beachte die geringe Winkeländerung, die durch die nichtbindenden Elektronenpaare entstehen!

**Abb.9.4** trigonalbipyramidal mit 5 Elektronenpaaren

### Abb.9.5 oktaedrisch sechs Elektronenpaare am Zentralatom

v.a. bei Übergangsmetallen bis zu 9 Bindungen

Zusammenfassung aller dieser Molekülstrukturen **S.130, Tab. 9.1.**

#### Hybridisierung:

s + p -> sp-Hybridorbital  
s + 2p -> sp<sup>2</sup>-Hybridorbital      planar  
s + 3p -> sp<sup>3</sup>-Hybridorbital      tetraedisch

**S.132(f), Abb.9.8, Tab. 9.2**

**R.105ff**

Versuche zum Schluss der Stunde:

- Zucker + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(c): „Viagra-Wirkung“  
C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> -> 12 C + 11H<sub>2</sub>O
- Emser Pastillen (anzünden) -> „Pharao-Schlange“  
NaHCO<sub>3</sub> + Zucker

#### sp<sup>3</sup>-Hybridisierung

	C	C	CH <sub>4</sub>
2p	↑_ ↑_ _ _	↑_ ↑_ ↑_	
sp <sup>3</sup>			↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓
2s	↑↓	↑_	
1s	↑↓	↑↓	↑↓
	Grundzustand	angeregter Zustand	sp <sup>3</sup> -Hybridisiert

**Abb. 6.17, S.79** Die d-Orbital-Hybridisierung auch anschauen und vorstellen können!

Hybridorbitale bis d sind in folgender Tabelle aufgeführt, anschauen und die einzelnen Typen und ihre Geometrie vergleichen! **S.133, Abb. 9.2**

verschiedene Atomorbitale überschneiden sich bei chemischen Bindungen, so dass Molekülorbitale entstehen, Bindungen!

Mathematisch betrachtet handelt es sich bei einem Orbital, einem Aufenthaltswahrscheinlichkeitsbereich um eine Wellenfunktion. Für Molekülorbitale gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für Orbitale, d.h., auch ein Molekülorbital kann mit maximal zwei Elektronen von entgegengesetztem Spin besetzt sein. Entsprechend der Bezeichnung von Atomorbitalen s, p, d, werden Molekülorbitale mit den griechischen Buchstaben σ, π, δ, bezeichnet. Wenn sich zwei Wellen mit gleicher Wellenlänge, gleicher Amplitude und gleicher Phase überlagern, verstärken sie sich (=> chemische Bindung, da Erhöhung der Elektronendichtewahrscheinlichkeit). Bei entgegengesetzter Phase löschen sie sich gegenseitig aus (=>Antibindendes Orbital, da starke Erniedrigung der Elektronendichtewahrscheinlichkeit). **Abb. 9.9, S.133 s. auch R.99-101 (bindend-antibindend) + ff**

**9.10,S.134** H + H ----> H<sub>2</sub>

**σ1s** (Sigma-Bindung) vs. **σ\*1s** (Antisigmabindung)

**9.11,S.134** Molekülorbitale kann man wie Atomorbitale besetzen!  
eine Bindung und eine Antibindung heben sich auf!

$$\text{Bindungsordnung} = \frac{1}{2} (\Sigma_{\text{bindend}} - \Sigma_{\text{antibindend}})$$

Nach dieser Methode kann man z.B. herausfinden, dass es zwar ein Li<sub>2</sub>, aber kein Be<sub>2</sub> gibt!

**9.12,S.135** p-Orbitale ...

nur p<sub>x</sub> kann Sigma-Bindungen eingehen, weil nur sie in Bindungsrichtung liegen ...

$p_y$  und  $p_z$  dagegen bilden Pi-Bindungen aus, die oberhalb und unterhalb der Bindungsebene liegt. Diese Pi-Bindungen sind nicht so stabil wie die Sigma-Bindungen.

Eine schematische Darstellung der MO und der Orbitalenergien ist **Abb. 9.14, S.137**

(Die Vorzeichen in einer Skizze von Orbitalen in denselben, sind die Vorzeichen der Wellenfunktion; sind sie gleich => Verstärkung/Bindung!)

Es gibt dennoch verschiedene Auffüllungsmuster, s.**Abb. 9.13, S.136**

Die Ausnahmen bei der Auffüllung sind hier nochmals dargestellt (**Abb. 9.15, S.137**), die normale Reihenfolge ist hier (**9.16, S. 138**) dargestellt!

Auch Moleküle mit unterschiedlichen Atomen kann man so beschreiben: **Abb. 9.17, S.139**

Bitte alles gut anschauen!!

ungepaarte Elektronen bezeichnet man als paramagnetisch, gepaarte Elektronen als diamagnetisch

*Zur Abwechslung ein bisschen Wiederholung mit Versuchen!*

*Lösungswärme ist nur so gering – im Vergleich zur Gitterenergie – weil es Lösungsmoleküle gibt, die eine Solvatation/Hydratation der Anionen/Kationen machen. Dieser Vorgang ist exotherm; dadurch ist die Lösungswärme weniger endotherm („+“), als die Gitterenergie.*

Echter Elektrolyt:  $\Delta H_L = \Delta H_{Git} + \Delta H_{Hyd} = „+“ + „-“$

Potentieller Elektrolyt:  $\Delta H_L = \Delta H_{Diss} + \Delta H_{Hyd} = „+“ + „-“$

Lösungswärme:



*Löst man  $CaCl_2$  in Wasser, so lässt sich ein leichter Temperaturanstieg messen. Löst man dagegen  $CaCl_2 \cdot 7H_2O$ , also das gleiche Molekül, allerdings schon im Kristall teilweise hydratisiert, so kann man eine Temperaturabnahme beobachten, weil aus der Hydratation kein so großer Energiegewinn mehr gezogen werden kann.*

*Es gibt auch Neutralisationswärme.*

*100ml 1M HCl und 100ml 1M NaOH zusammen, ...*

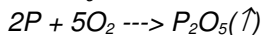
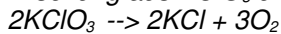
$$Q = -n \cdot C_p \cdot \Delta T = -5849 \text{ J}$$

$$\Delta H = Q/mol = -54 \text{ kJ/mol}$$

*Feste Mischung, die beim Verrühren flüssig wird:*

*$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O + NH_4SCN$  wird dann flüssig, weil das Kristallwasser frei wird. Es handelt sich um eine endotherme Reaktion, der Erlenmeyerkolben friert fest!*

*Mischung aus  $KClO_3$  und P: EXOTHERM*



Orbital-Energieniveaus in einem 2-atomigen Molekül ... (Tabelle, etc?)

Es ist dabei auf Abstand und Bindungsenergien geachtet worden!

Molekülorbitale in mehratomigen Molekülen ab S.139

**$sp^2$ -Hybridisierung** (Doppelbindung)

z.B. Ethen **s.S. 140**  $C_2H_4$

$\pi$ -Bindung über- und unterhalb der  $\sigma$ -Bindung!

weiteres Beispiel: Benzol **s.S. 540, Abb.** gezeichnet nur als mesomere Strukturen, da Elektronen delokalisiert.

weiteres Beispiel: delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem im Carbonat-Ion **s.S.140, Abb. 9.20**

**sp-Hybridisierung** (Dreifachbindung)

z.B. Ethin, **s.S.140** mit zwei  $\pi$ -Bindungen und einer  $\sigma$ -Bindung.

Vergleich der Bindungslänge und der Bindungsenthalpie:

Bindung	Bindungslänge in pm	Bindungsenthalpie in kJ/mol
<b>C – C</b>	154	346
<b>C = C</b>	135	594
<b>C <math>\equiv</math> C</b>	120	778
<b>C = C (Benzen)</b>	139	

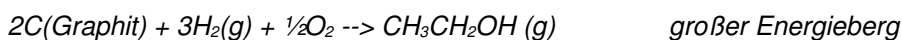
Bindungsenergie ist nicht proportional zur Bindungszahl! => Pi-Bindungen sind nicht so stabil wie Sigma-Bindungen!

An die Mehrfachbindungen kann  $H_2$  hinaddiert werden!

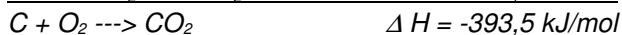
---

### Schluss mit Bindungen!

---



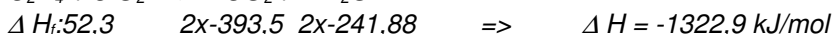
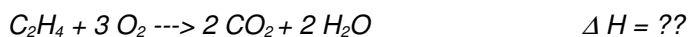
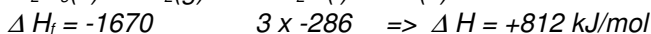
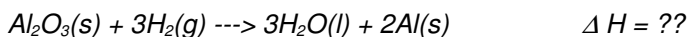
Satz von Hess: Einzelschritte addierbar! **s.S.53ff**



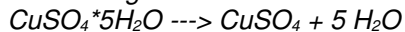
Einzelkomponenten können einfach aufaddiert werden!

In der Thermodynamik konzentriert man sich nur auf Anfangs- und Endzustand => einfach umkehrbar!

Einige Standard-Bindungsenthalpien kann man hier nachschlagen: **S.55, Tab. 5.1**



Gitterenergie muss überwunden werden -> *endotherm*:



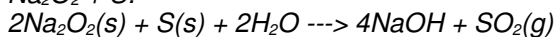
*blau*      *rosa*

*gibt man zum Produkt wieder Wasser, so wird's warm und blau!*

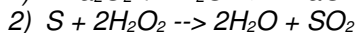
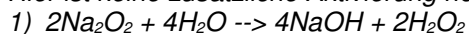
Zn + S:



$Na_2O_2 + S$ :

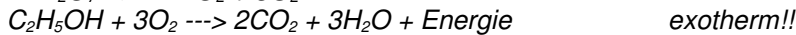
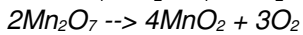
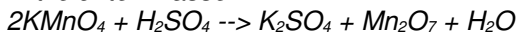


*Hier ist keine zusätzliche Aktivierung nötig, dies tut der Tropfen Wasser:*



„Flambiertes Taschentuch“ (feuchtes Tuch in Alkohol getaucht und angezündet)  
Das Tuch verbrennt nicht, weil dafür das Wasser verdampft!

Blitze unter Wasser!



### Thermodynamik

#### 1. Hauptsatz

Energie ...

- ... kann umgewandelt werden
- ... kann nicht erzeugt werden
- ... kann nicht vernichtet werden

#### 2. Hauptsatz

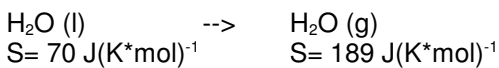
Bei spontaner Zustandsänderung vergrößert sich die Entropie (Entropie ist das Maß für die Unordnung)

#### 3. Hauptsatz

S  $\rightarrow$  0 bei 0 K (-273°C)

**Entropie** (S) [  $\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$  ]  $\rightarrow$  Wärmekapazität

- nimmt zu, wenn s  $\rightarrow$  l oder l  $\rightarrow$  g
- nimmt zu, wenn s  $\rightarrow$  aq
- nimmt zu mit der Masse
- nimmt ab, wenn g  $\rightarrow$  aq



Wasser (s) [Eis, Kristall] Wasserdampf (g)  
 Ordnung  $\xrightarrow{\hspace{15em}}$  Unordnung

### **S.340, Abb. 19.4** Standard-Bildungsenthalpien, auch **R.268ff!**

**Freie Reaktionsenthalpie ( $\Delta G$ )** sagt aus, ob eine Reaktion spontan abläuft oder nicht!

Es gibt für  $\Delta G$  3 Möglichkeiten:

1.  $\Delta G < 0$  exergon, d.h. die Reaktion läuft spontan ab (Edukte höher als Produkte)
2.  $\Delta G = 0$  Das System befindet sich im Gleichgewicht
3.  $\Delta G > 0$  endergon, d.h. die Reaktion läuft nicht spontan ab, in umgekehrter Richtung aber spontan!  
(Edukte niedriger als Produkte)

Eine Reaktion strebt Energieminimum an  $\Rightarrow \Delta H < 0$  !

Eine Reaktion strebt ein Maximum an Unordnung an  $\Rightarrow \Delta S > 0$  !

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Einheit von } \Delta G \text{ ist dann [J/mol].}$$

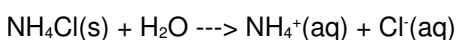
$\Delta G$  ist Reaktionsenthalpie

$\Delta H$  ist Reaktionswärme/Reaktionsenthalpie

$T\Delta S$  ist die Energie, die für die Ordnung aufgebracht wird.

**Tab 19.3, S.339** !! können, wissen, sich darüber klar sein!

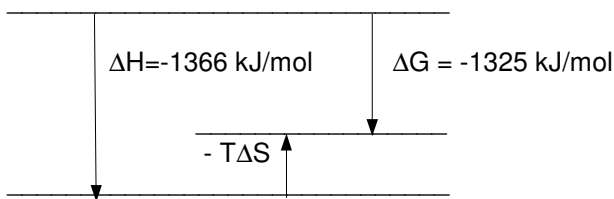
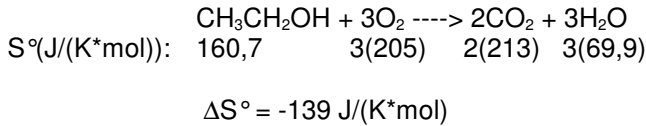
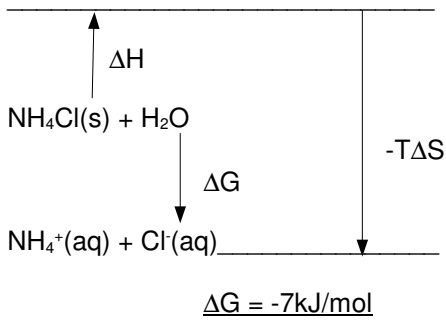
Beispiele:



$$\Delta S = +73 \text{ J}(\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$$

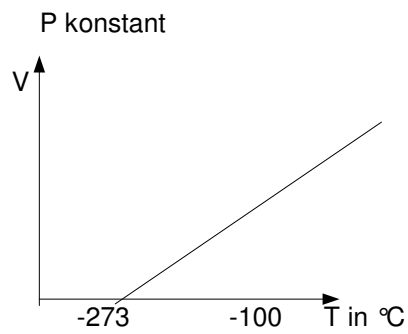
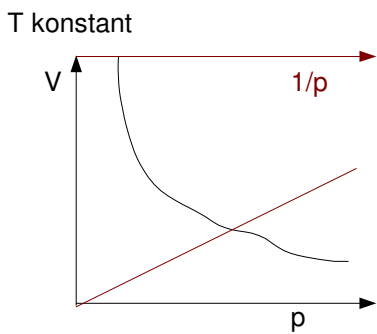
$$\Delta H = +15 \text{ kJ/mol}$$

T = 298 K



Tab 19.4 und 19.5, Sn. 340, 342 S. 663!

**Verhalten von Gasen**



**Gase und Gesetze s.S. 146ff**

- $p \cdot V = \text{konstant}$
- $V = \text{konstant} \cdot T$
- $V = \text{konstant} \cdot n$

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

R = universelle Gaskonstante  
 = 8,31 J/(K\*mol) = 0,0831 (l\*bar)/(K\*mol)

- T, n = const.     $p_1 V_1 = p_2 V_2$
- P, n = const.     $V_1/T_1 = V_2/T_2$
- n = const.         $p_1 V_1/T_1 = p_2 V_2/T_2$

Tab. mit Molvolumen und Gaskonstante einiger Gase ...

Ideales Gas: 22,414 l/mol      8,31 J/(K\*mol)

Da bei den meisten gasen Abweichungen vom Idealen Gas auftreten, wurden sog. Korrekturfaktoren (Van der Waals – Konstanten) eingeführt: **s.S.157ff, auch Abb.**

$$\left[ p + a \cdot \left( \frac{h^2}{v^2} \right) \right] \cdot (v - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

$$pV = nRT$$

$pV/RT =$  Kompressibilitätsfaktor

$$pV = 1 + bp/RT + ab/RTV^2 - a/RTV$$

Zusammensetzung der Luft: (die häufigsten Bestandteile in %)

N<sub>2</sub> 78,08

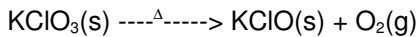
O<sub>2</sub> 20,95

Ar 0,93

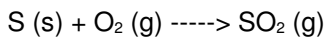
CO<sub>2</sub> 0,034

### Reaktionen mit Sauerstoff!

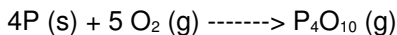
Kerze steht in gefärbter Flüssigkeit, brennt. Ein in 5 gleichen Teilen geeichter Glaskolben wird über sie gestellt (oben mit Korken) nach dem Schließen des Korkens brennt die Kerze den Sauerstoff weg, die Flüssigkeit steigt um den O<sub>2</sub>-Anteil in den Kolben! -> ca. 20% Sauerstoff



„O<sub>2</sub>-Speicher“



Der Schwefel wird geschmolzen in Verbrennungslöffel, dieser dann in ein Kolbenglas voll O<sub>2</sub> gehalten -> blaue Flamme ...



Wie beim Versuch mit Schwefel, gibt allerdings eine helle, leuchtend gelbe Flamme!

Man könnte das gleiche auch mit Fe machen!

### Verflüssigung von Gasen

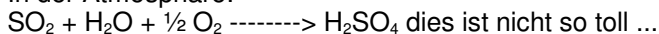
Abkühlen & Komprimieren

s.S.160, Abb. 10.10

flüssiger Sauerstoff hat eine wahnsinnige Oxidationskraft!!

(Watte in flüssigen Sauerstoff getunkt und in Bunsenbrenner gehalten --> explosionsartige Verbrennung [nicht zu viel Watte nehmen!!], Zigarre in flüssigem Sauerstoff getränkt und angezündet --> man kann damit Kupferbleche durchschweißen!!!)

In der Atmosphäre:



Die Reaktion wird von Rußteilchen katalysiert! Die selbe Wirkung haben Metalle M<sup>n+</sup>.

Ohne Katalysator verläuft die Reaktion nur sehr langsam (Igel ...); verwendet man dagegen M<sup>n+</sup> als Katalysator, der durch die Reaktion reduziert wird, verläuft sie sehr schnell (Hase)!

Es entsteht ein Redox Zyklus!

**Redox-Zyklen** von Metallionen:

M = Co, Fe, Ni

„Shake and Bake“ – Experiment (1994):



Versuch gemacht mit:

Co (M<sup>2+</sup>-Zustand:) rosa ---> + HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> + schütteln (O<sub>2</sub>-Aufnahme) ---> rot; lässt man die Lösung wieder in Ruhe, so stellt sich die rosa Form wieder ein ... wiederholbar, solange noch O<sub>2</sub> vorhanden ist!

Methylenblau ---> Methylenweiß

----> Red. mit Zucker (in der Lösung)  
Ox. mit O<sub>2</sub> <---- schütteln  
... usw.!